

文章编号: 1000-7032(2012)06-0678-05

# 两种有机磷农药的吸收光谱和荧光光谱研究

陈 超, 陈国庆\*, 高淑梅, 黄奇峰

(江南大学 理学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 以常见的有机磷农药对硫磷和甲基对硫磷为对象, 采用量子化学半经验方法 AM1 优化它们的基态构型, 然后采用单激发组态相互作用 CIS 方法将基态构型优化为激发态构型。在此基础上, 采用含时密度泛函 TD-DTF, 在 B3LYP/6-31 + G(d) 水平下, 分别计算了它们基态构型的吸收光谱和激发态构型的荧光发射光谱。优化完成后的基态构型经振动分析, 均未出现虚频率, 说明得到的构型基本合理。比较优化完成后的基态和激发态的构型推测了光谱产生的机理, 光谱的理论值与使用英国 Edinburgh FLS920P 光谱仪测得的实验值基本吻合, 说明了推测的合理性。以上研究为农药的光谱检测提供了一定的理论支持。

**关键词:** 有机磷农药; 分子构型; 吸收光谱; 荧光光谱; 量子化学

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123306.0678

## Study of Absorption and Fluorescence Spectra of Two Organophosphate Pesticides

CHEN Chao, CHEN Guo-qing\*, GAO Shu-mei, HUANG Qi-feng

*(School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)**\* Corresponding Author, E-mail: cgq2098@163.com*

**Abstract:** The organophosphate pesticides, parathion and methyl-parathion, are studied in this paper. Their ground-state configurations are optimized by the AM1 semi-empirical method of the quantum chemistry. Then, the ground-state configurations are optimized to the excited states configurations by the method of single excited interactions CIS. On this basis, the absorption spectra of their ground-state configurations and the fluorescence spectra of their excited-state are computed on the level of B3LYP/6-31 + G(d), using the time dependent density functional theory (TD-DTF). The imaginary frequency does not appear from the vibration analysis of the optimized ground-state configurations. The computed spectra are compared with the spectra from that of the experiments using the English Edinburgh FLS920P spectrometer. The results show that they are coincided and the optimizations above are reasonable. This study provides theoretical support on the pesticide detection.

**Key words:** organophosphate pesticides; molecule configuration; absorption spectra; fluorescence spectra; quantum chemistry

收稿日期: 2012-02-29; 修订日期: 2012-04-26

基金项目: 江苏省 2011 年度普通高校研究生科研创新计划(482); 国家自然科学基金(61178032); 江苏省科技支撑计划(社会发展)(BE2011828); 中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP31005); 高等学校博士学科点专项科研基金(200802950005)资助项目

作者简介: 陈超(1988 -), 男, 浙江杭州人, 主要从事生物光学方面的研究。  
E-mail: tccc123 @ 163.com

## 1 引言

我国是农业大国,农药作为一种重要的生产资料被广泛应用于农业生产中。农药的使用给人类的生产带来巨大经济效益的同时,也对环境和身体健康造成了严重的危害,如食物中毒和环境污染等。目前,人们对食品安全和环境保护的意识正不断增强,所以必须加强对农药的分析和监测。光谱分析是一种常用的物质分析和检测方法<sup>[1-2]</sup>,具有操作简便、灵敏度高、样品使用量少等优点。目前,已有不少学者应用此项技术对农药进行了一些研究,如张国文等<sup>[3]</sup>对西维因和蝇毒磷的同步荧光技术进行了解析和应用,孙武勇等<sup>[4]</sup>采用钙黄绿素- $\text{pd}^{2+}$  荧光光度法测定了甲基对硫磷。但是,对有机磷农药光谱的理论计算和机理分析的报道还比较少。

本文以两种常见的有机磷农药对硫磷和甲基对硫磷为对象,对它们的吸收光谱和荧光光谱进行了量子化学计算和实验测量。使用 Gaussian 软件,采用 AM1 方法优化了它们的分子基态构型,然后采用 CIS 方法将其基态构型优化成激发态构型。在此基础上,采用含时密度泛函理论 TD-DFT<sup>[5-6]</sup>,在 B3LYP/6-31 + G(d) 水平下,分别计算了它们基态构型的吸收光谱和激发态构型的荧光发射光谱。通过比较分子在基态和激发态时的构型参数,推测了光谱产生的机理。光谱的理论计算值和使用英国 Edinburgh FLS920P 光谱仪测得的实验值吻合得较好,说明了推测的合理性。

## 2 计算原理和实验方法

根据光谱与分子构型的关系<sup>[7-8]</sup>,吸收光谱是记录分子某些特定结构中的基态电子跃迁到激发态所吸收的不同辐射能。荧光是处于第一激发单重态的电子以辐射跃迁的形式回到基态而产生光子能,强荧光物质的分子构型中一般都包含刚性构型且具有较大的共轭  $\pi$  键<sup>[9]</sup>。两种光谱都与分子构型存在密切的关系。

### 2.1 构建分子模型

目前,对硫磷和甲基对硫磷这两种农药缺乏精确的分子构型数据,因此我们需要先构建分子模型再进行构型优化。优化模型采用化合物的基本结构单元,它们的分子如图 1 所示<sup>[10]</sup>。以上工作是运用 GaussView 5.0 完成的。

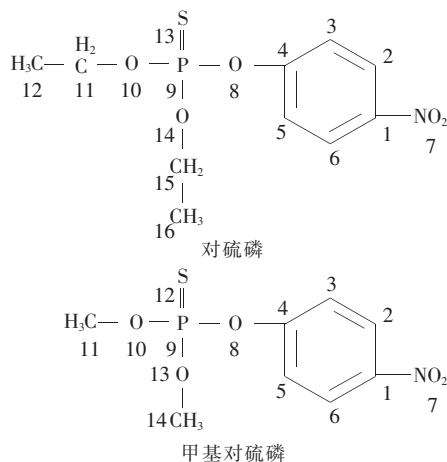


图 1 两种农药的分子结构图

Fig. 1 Structural formula of two pesticides

### 2.2 量子化学计算方法

首先我们采用 AM1 对所建立的分子构型进行全参数优化,并对优化后的构型进行了振动分析<sup>[11]</sup>;然后采用 CIS 方法将基态构型优化成激发态构型。在此基础上,采用 TD-DTF,在 B3LYP/6-31 + G(d) 水平下分别计算了它们基态构型的吸收光谱和激发态构型的荧光光谱。以上工作是运用 Gaussian09w 完成的。

## 3 实验样品和实验方法

实验样品:对硫磷乳油,纯度为 99.6%;甲基对硫磷粉末,纯度为 99%。以上两种药品由北京上立方联合化工技术研究所提供。甲醇为色谱纯级别,纯度  $\geq 99.95\%$ 。

实验方法:使用英国 Edinburgh 公司生产的 FLS920P 光谱仪分别测量两种农药甲醇溶液(浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )的吸收光谱和荧光发射光谱。测量吸收光谱时,激发单色仪和发射单色仪的狭缝宽度设定为 0.1 nm,测量范围为 200 ~ 500 nm,步长设定为 1 nm,积分时间为 0.1 s。测量荧光发射光谱时,激发单色仪和发射单色仪的狭缝宽度均设定为 5 nm,激发光波长为 310 nm,扫描范围为 320 ~ 600 nm,扫描步长设定为 0.5 nm,积分时间为 0.1 s。

## 4 结果与讨论

### 4.1 振动分析

判断构型优化完成后的分子是否处于稳定构型的一个重要的方法是看分子的振动光谱是否出

现虚频率。对对硫磷和甲基对硫磷两种农药分子进行振动分析,结果均未出现虚频率,说明构型优

化基本合理,所得构型是势能面上的稳定点。两种农药的 3 个最小振动频率和强度如表 1 所示。

表 1 两种农药的振动分析

Table 1 The vibration analysis of the two pesticides

Pesticides	Frequency/cm <sup>-1</sup>			Intensity/(km · mol <sup>-1</sup> )		
Parathion	13.31	30.10	35.89	0.771 9	0.589 5	1.863 5
Methyl-parathion	10.23	34.68	44.09	1.363 6	0.032 1	1.281 7

## 4.2 基态构型和激发态构型

我们对这两种农药的基态和激发态的几何构型进行了优化,所得结果表明它们都具有强荧光物质结构特征,部分结构特征参数如表 2 所示。

根据表 2 的数据,从键长上看,它们构型中 C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> 单键在基态和激发态时的键长介于正常的 C=C 双键 0.134 nm 和正常的 C—C 单键 0.154 nm 之间,各分子中的 C<sub>1</sub>—N<sub>7</sub> 键在基态时的键长比正常的 C—N 键长 0.147 nm 长,激发态时比正常的要短;它们的 P=S 双键在基态时的键长比正常的 P=S 双键键长 0.191 3 nm 短<sup>[12]</sup>,激发态时比正常的要

长,说明有部分电子发生了离域现象并形成较大的共轭体系。从键角上看,两种农药分子中的取代基的引入对六元环键角影响不大,可以不予考虑。从二面角上看,它们在基态时的 ∠C<sub>3</sub>C<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>9</sub> 和 ∠C<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>9</sub>S 与激发态的存在较大的差异,说明电子跃迁会使分子构型发生改变。从分子构型上看,它们的分子符合荧光物质的结构特点<sup>[13]</sup>。

分析图 1 可知:两种农药的构型差异主要在于 P 原子相连的两个基团不同,分别为—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 和—OCH<sub>3</sub>,取代基的不同可能会使它们的光谱具有一定的差异。

表 2 两种农药基态和激发态的部分结构参数

Table 2 Some structural parameters of the two pesticides in ground state and excited state

Pesticides	Bond length/nm	Bond angles/(°)	Torsion angles/(°)
	(Ground/Excited)	(Ground/Excited)	(Ground/Excited)
Parathion	C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> = 0.140 4/0.139 0	∠N <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> = 119.51/119.29	
	C <sub>1</sub> —N <sub>7</sub> = 0.148 6/0.146 6	∠C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> = 119.50/119.08	
	C <sub>4</sub> —O <sub>8</sub> = 0.137 3/0.140 2	∠C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> = 119.54/120.35	
	O <sub>8</sub> —P <sub>9</sub> = 0.161 2/0.168 3	∠C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>8</sub> = 118.75/116.96	∠N <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> = -179.86/ -178.04
	P <sub>9</sub> —S <sub>13</sub> = 0.187 1/0.198 9	∠C <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>9</sub> = 124.66/118.09	∠C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>8</sub> = -173.90/ -175.65
	P <sub>9</sub> —O <sub>10</sub> = 0.159 3/0.168 1	∠O <sub>8</sub> P <sub>9</sub> S <sub>13</sub> = 115.47/114.84	∠C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>9</sub> = -98.75/ -129.15
	O <sub>10</sub> —C <sub>11</sub> = 0.142 2/0.143 8	∠O <sub>8</sub> P <sub>9</sub> O <sub>10</sub> = 100.41/102.04	∠C <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>9</sub> S <sub>13</sub> = 172.70/158.03
	C <sub>11</sub> —C <sub>12</sub> = 0.151 2/0.154 6	∠P <sub>9</sub> O <sub>10</sub> C <sub>11</sub> = 119.68/114.80 ∠O <sub>10</sub> C <sub>11</sub> C <sub>12</sub> = 109.93/112.76	
Methyl-parathion	C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> = 0.140 5/0.139 1	∠N <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> = 119.50/119.35	
	C <sub>1</sub> —N <sub>7</sub> = 0.148 7/0.146 6	∠C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> = 119.48/119.07	
	C <sub>4</sub> —O <sub>8</sub> = 0.137 4/0.140 1	∠C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> = 119.58/120.42	∠N <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> = -179.85/ -178.05
	O <sub>8</sub> —P <sub>9</sub> = 0.161 0/0.168 6	∠C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>8</sub> = 118.39/116.56	∠C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>8</sub> = 174.01/176.07
	P <sub>9</sub> —S <sub>12</sub> = 0.187 0/0.198 6	∠C <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>9</sub> = 124.73/118.80	∠C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>9</sub> = 100.36/133.65
	P <sub>9</sub> —O <sub>10</sub> = 0.159 6/0.167 8	∠O <sub>8</sub> P <sub>9</sub> S <sub>12</sub> = 116.24/114.23	∠C <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>9</sub> S <sub>12</sub> = -166.62/ -159.60
	O <sub>10</sub> —C <sub>11</sub> = 0.141 4/0.143 6	∠O <sub>8</sub> P <sub>9</sub> O <sub>10</sub> = 99.55/102.35 ∠P <sub>9</sub> O <sub>10</sub> C <sub>11</sub> = 119.80/114.06	

## 4.3 光谱的理论值和实验值

两种农药的吸收光谱和荧光发射光谱的理论

值和实验值中的一些参数如表 3 和表 4 所示,光谱图如图 2 和图 3 所示。

表3 两种农药的吸收光谱

Table 3 The absorption spectra of the two pesticides

Pesticides	Excited state	$E/eV$ (cal.)	Coefficient	$\lambda/nm$ (cal.)	$\lambda/nm$ (exp.)
Parathion	75→77	4.472 2	0.008 6	277.23	304
Methyl-parathion	65→69	4.488	0.052 7	276.21	304

表4 两种农药的荧光光谱

Table 4 The fluorescence spectra of the two pesticides

Pesticides	$E/eV$ (cal.)	Coefficient	$\lambda/nm$ (cal.)	$\lambda/nm$ (exp.)
Parathion	3.121 0	0.089 9	397.26	404
Methyl-parathion	3.109 7	0.087 6	398.70	407

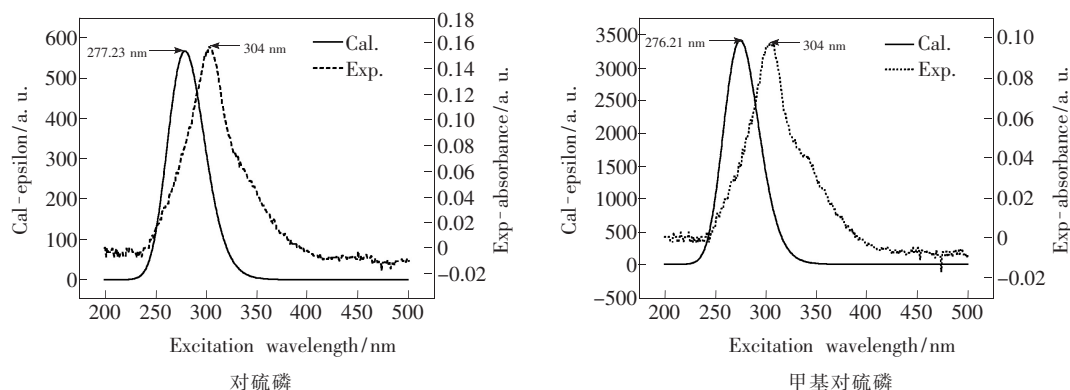


图2 两种农药的吸收光谱

Fig. 2 The absorption spectra of the two pesticides

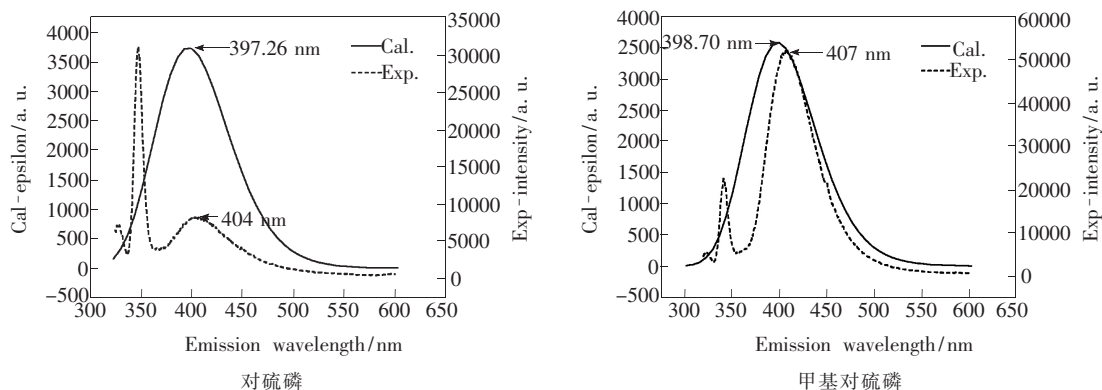


图3 两种农药的荧光光谱

Fig. 3 The fluorescence spectra of the two pesticides

从表3、表4、图2和图3可以看出,理论计算的结果和实验值基本吻合。它们的吸收峰的理论值和实验值分别为:对硫磷 277.23 nm/304 nm,甲基对硫磷 276.21 nm/304 nm,均为共轭芳族化合物的吸收R带<sup>[14]</sup>。荧光峰的理论值和实验值分别为:对硫磷 397.26 nm/404 nm,甲基对硫磷 398.70 nm/407 nm。根据表2的数据可知,对硫磷和甲基对硫磷在激发态构型中的P=S双键的

键长为0.198 9 nm和0.198 7 nm,已超过一般的P=S双键键长0.191 3 nm;S原子上的n电子可能产生了离域,其电子云与苯环上的 $\pi$ 轨道成平行状态,共享了共轭 $\pi$ 电子结构。在光子激励下两种农药能够产生 $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ 跃迁,其中对硫磷产生跃迁的能级为75(HOMO)→77(LUMO),甲基对硫磷为65(HOMO)→69(LUMO)。处于 $\pi_1^*$ 的电子以辐射跃迁的形式回到基态,并产生了荧光。

## 5 结 论

对硫磷和甲基对硫磷两种农药分子均有较大的共轭  $\pi$  键,符合强荧光物质的特点。分子中 P 原子上的两个取代基不同,故它们的共轭程度和光谱都存在一些差异。从优化完成后的基态和激发态的构型参数中推测,光谱为 S 原子上的 n 电子产生  $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$  跃迁引起。量子化学计算的光谱

和实验测得的光谱基本吻合,进一步确证了推测的合理性。由于计算是以气体分子为模型,而实验测量的是两种农药甲醇溶液的光谱,故光谱理论计算值和实验值存在一定的差异是允许的。以上研究工作运用量子化学计算方法,通过计算获得分子构型在基态和激发态上的差异,分析了两种有机磷农药吸收光谱和荧光光谱的机理,为应用光谱技术分析和检测有机磷农药提供了一定的理论支持。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Chen Guoqing, Wu Yamin, Wei Bailin, *et al.* Identification of synthetic colors using derivative fluorescence spectroscopy and probabilistic neural networks [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2010, 59(7):5100-5104 (in Chinese).
- [ 2 ] Liu Zhouyi, Zhu Tu, Gu Endong, *et al.* Acid orange II detection by fluorescence spectra [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2008, 28(6):1106-1110 (in Chinese).
- [ 3 ] Zhang Guowen, Pan Junhui, Ni Yongnian. Resolution of synchronous fluorimetric spectrum for carbaryl and coumaphos and its application study [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2006, 26(6):1092-1095 (in Chinese).
- [ 4 ] Sun Wuyong, Lin Lin, Qu Lingbo, *et al.* Fluorometric determination of methyl-parathion with calcein-Pd<sup>2+</sup> [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory* (光谱实验室), 2003, 20(6):912-915 (in Chinese).
- [ 5 ] Casida M E, Jamorski C, Casida K C, *et al.* Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108(11):4439-4449.
- [ 6 ] Su Yu, Liu Shan, Yang Ming, *et al.* Quantum chemistry study on fluorescence spectra of four polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, 27(3):363-366 (in Chinese).
- [ 7 ] Xu Jinggou, Wang Zunben. *Fluorescence Analysis* [M]. Beijing: Science Press, 2006:18-50 (in Chinese).
- [ 8 ] Gao Hongbin. *Organic Chemistry* [M]. Beijing: High Education Press, 2005:310-312 (in Chinese).
- [ 9 ] Chen Guozhen, Huang Xiaozhi, Zheng Zhuzi, *et al.* *The Methods of Fluorescent Analysis* [M]. Beijing: Science Press, 1990:46 (in Chinese).
- [ 10 ] Wu Wenjun, Luo Wangchun. *Pesticide Science* [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2008:22-27 (in Chinese).
- [ 11 ] Hehre W J, Radom L, Pople J A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1986:227.
- [ 12 ] Allen F H, Kennard O, Watson D G, *et al.* Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds [J]. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987(12):S1-S19.
- [ 13 ] Chen Guoqing, Wu Yamin, Wang Jun, *et al.* Fluorescence spectroscopy study of synthetic food colors [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2009, 29(9):2518-2522 (in Chinese).
- [ 14 ] Liu Fengmao, Wang Suli, Han Lijun, *et al.* *Practical Analytical Technology of Pesticide and Residue* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011:17.